

HOFFMANN · EITLE

MÜNCHEN LONDON

Translation of a Technical Report drawn up by "Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH"

H · E File: 117 988

Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH
Quality Assurance and Analytics

Technical Report

TB-QSA 0094/2010/F

Examination of the effectiveness of chromate reducers

Examination of the effectiveness of chromate reducers

Client:	Ferro Duo GmbH
Date of order:	February 12, 2010
Client's order no.:	-
Our order no.:	2010/0137
Project manager:	Dr. Baetzner
Person in charge:	Ms. Engel
Department:	Quality Assurance and Analytics
Issued on:	July 28, 2010
Scope of report:	4 pages

Scope of examination

The client supplied two materials, one sample designated “copperas” and one sample designated “filter salt”. The samples were examined both in the form as supplied and together in different mixtures.

In addition, different mixtures with reference cement were prepared, on the one hand by mixing and on the other by co-grinding. The reference cement was also examined in order to determine the starting chromate content.

1.1 Mixtures

Sample A: copperas

Sample B: filter salt

Sample C: copperas and filter salt in a 1:1 ratio

Sample D: copperas and filter salt in a 3:1 ratio

Sample E: copperas and filter salt in a 5:1 ratio

1.2 Dosages

Mixtures and grindings in which 0.1 M%, 0.2 M%, 0.3 M%, and 0.4 M% chromate reducer were added to the VDZ reference cement were prepared for all of the samples.

The mixtures were prepared by co-mixing the reducers with 2.5 kg cement for 30 minutes in a tumbling mixer.

Grinding occurred by co-grinding the reducers with 2.5 kg cement in a ball mill for 60 minutes.

2. Chemical tests

The content of calcium carbonate of the starting materials was determined by measuring the content of carbon dioxide in accordance with DIN EN 196-2, and the pH of the starting materials was determined in accordance with DIN EN 12176. The calcium carbonate content of the mixtures was calculated based on the contents of the starting materials and the pH was additionally determined in accordance with DIN EN 127176.

		Copperas	Filter salt	Copperas/filter salt 1:1	Copperas/filter salt 3:1	Copperas/filter salt 5:1
		A	B	C	D	E
pH		3.0	4.5	4.5	4.3	3.8
CaCO ₃	M%	<0.01	8.6	4.3	2.2	1.4

3. Examination of effectiveness

The analyses were performed, in accordance with DIN 196-10, both with and without an oxidation step. In the following, only the higher chromate contents from both determinations are stated, as required by the standard.

3.1 Effectiveness when mixed

Amount of reducer added		Reference cement	Copperas	Filter salt	Copperas/filter salt 1:1	Copperas/filter salt 3:1	Copperas/filter salt 5:1
			A	B	C	D	E
	0.0 M%	15.1 ppm					
0.7 kg/t/ppm	0.1 M%		0.2 ppm	10.0 ppm	2.2 ppm	0.3 ppm	0.4 ppm
1.3 kg/t/ppm	0.2 M%		<0.1 ppm	5.3 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm	0.2 ppm
2.0 kg/t/ppm	0.3 M%		<0.1 ppm	0.5 ppm	<0.1 ppm	0.2 ppm	0.1 ppm
2.7 kg/t/ppm	0.4 M%		<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	0.1 ppm

An amount of 0.7 kg reducer added per ppm chromate content and t cement is sufficient for the copperas examined in order to achieve a reduction that is almost complete. Three times as much must be used for the filter salt. For the mixtures of both materials, an addition of 1.3 kg/t/ppm reducer results in a reduction that is almost complete.

3.2 Effectiveness when ground

Amount of reducer added		Reference cement	Copperas	Filter salt	Copperas/ filter salt 1:1	Copperas/ filter salt 3:1	Copperas/ filter salt 5:1
			A	B	C	D	E
	0.0 M%	15.1 ppm					
0.7 kg/t/ppm	0.1 M%		3.5 ppm	9.5 ppm	2.8 ppm	0.1 ppm	<0.1 ppm
1.3 kg/t/ppm	0.2 M%		1.2 ppm	2.6 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm
2.0 kg/t/ppm	0.3 M%		<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm
2.7 kg/t/ppm	0.4 M%		0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.1 ppm

In the case of co-grinding, at least 2.0 kg reducer per ppm chromate content and t cement must be added both to the copperas examined and the filter salt in order to achieve a complete reduction. If an amount of 1.3 kg/t/ppm is added to copperas, at least a residual chromate content of smaller than 2 ppm is achieved. However, when both materials are mixed, an almost complete reduction is achieved in sample C if 1.3 kg/t/ppm reducer is added and in samples D and E if as little as 0.7 kg/t/ppm is added.

Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH
Department Quality Assurance and Analytics

ppa. Dr. Silvan Baetzner

pp. Dr. Gerhard Spanka

Further information, e.g. on measurement devices, measurement methods, measurement uncertainties and other method characteristics, can be provided on request. Unless specified differently by the client, the samples will be discarded four weeks after the report has been drawn up.

Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH

Qualitätssicherung und Analytik

Tannenstraße 2
40476 Düsseldorf

Telefon: (0211) 45 78-1
Telefax: (0211) 45 78-296

info@vdz-online.de
www.vdz-online.de

Vorsitzender des Beirates:
Dr. Martin Schneider
Geschäftsführer:
Dr. Martin Oerter

Sitz: Düsseldorf
Amtsgericht Düsseldorf
HRB-Nr.: 55438

Technischer Bericht

TB-QSA 0094/2010/F

Untersuchung der Wirksamkeit von Chromatreduzierern

Untersuchung der Wirksamkeit von Chromatreduzieren

Auftraggeber:	Ferro Duo GmbH
Auftragsdatum:	12.02.2010
Bestell-Nr. des Auftraggebers:	-
Unsere Auftragsnummer:	2010/0137
Projektleiter:	Herr Dr. Baetzner
Bearbeiter:	Frau Engel
Abteilung:	Qualitätssicherung und Analytik
Ausgestellt am:	28.07.2010
Berichtsumfang:	4 Seiten

Untersuchungsumfang

Es wurden zwei Materialien vom Kunden geliefert, eine Probe mit der Bezeichnung „Grünsalz“ und eine Probe mit der Bezeichnung „Filtersalz“. Die Proben wurden sowohl in der Anlieferungsform als auch in unterschiedliche Mischungen miteinander geprüft.

Zusätzlich wurden unterschiedliche Gemische mit Referenzzement hergestellt, zum Einen durch Vermischen und zum Anderen durch gemeinsames Vermahlen. Der Referenzzement wurde zur Bestimmung des Ausgangschromatgehaltes mit untersucht.

1.1 Mischungen

Probe A: Grünsalz

Probe B: Filtersalz

Probe C: Grünsalz und Filtersalz im Verhältnis 1:1

Probe D: Grünsalz und Filtersalz im Verhältnis 3:1

Probe E: Grünsalz und Filtersalz im Verhältnis 5:1

1.2 Dosierungen

Von allen Proben wurden Mischungen sowie Vermahlungen mit 0,1 M.-%, 0,2 M.-%, 0,3 M.-% und 0,4 M.-% Zugabe des Chromatreduzierers zum VDZ-Referenzzement hergestellt.

Die Mischungen wurden durch gemeinsames Vermischen der Reduzierer mit 2,5 kg Zement über einen Zeitraum von 30 Minuten im Taumelmischer hergestellt.

Die Vermahlungen erfolgten durch gemeinsames Vermahlen der Reduzierer mit 2,5 kg Zement in einer Kugelmühle über einen Zeitraum von 60 Minuten.

2 Chemische Untersuchungen

Von den Ausgangsmaterialien wurde der Gehalt an Calciumcarbonat durch Ermittlung des Kohlendioxidgehaltes nach DIN EN 196-2 sowie der pH-Wert nach DIN EN 12176 bestimmt. Von den Mischungen wurde der Gehalt an Calciumcarbonat aus den Gehalten der Ausgangsmaterialien berechnet und zusätzlich der pH-Wert nach DIN EN 12176 bestimmt.

		Grünsalz	Filtersalz	Grünsalz / Filtersalz 1:1	Grünsalz / Filtersalz 3:1	Grünsalz / Filtersalz 5:1
		A	B	C	D	E
pH-Wert		3,0	4,5	4,5	4,3	3,8
CaCO ₃	M.-%	<0,01	8,6	4,3	2,2	1,4

3 Wirksamkeitsuntersuchungen

Die Analysen wurden gemäß DIN 196-10 sowohl mit als auch ohne Oxidationsschritt durchgeführt. Im Nachfolgenden sind, wie in der Norm gefordert, nur die höheren Chromatgehalte aus beiden Bestimmungen aufgeführt.

3.1 Wirksamkeit bei Vermischung

Zugabemenge Reduzierer		Referenz- zement	Grünsalz	Filtersalz	Grünsalz / Filtersalz 1:1	Grünsalz / Filtersalz 3:1	Grünsalz / Filtersalz 5:1
			A	B	C	D	E
	0,0 M.-%	15,1 ppm					
0,7 kg/t/ppm	0,1 M.-%		0,2 ppm	10,0 ppm	2,2 ppm	0,3 ppm	0,4 ppm
1,3 kg/t/ppm	0,2 M.-%		<0,1 ppm	5,3 ppm	0,1 ppm	0,1 ppm	0,2 ppm
2,0 kg/t/ppm	0,3 M.-%		<0,1 ppm	0,5 ppm	<0,1 ppm	0,2 ppm	0,1 ppm
2,7 kg/t/ppm	0,4 M.-%		<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	0,1 ppm

Bei dem hier untersuchten Grünsalz reicht eine Zugabemenge von 0,7 kg Reduzierer pro ppm Chromatgehalt und t Zement aus, um eine nahezu vollständige Reduktionswirkung zu erzielen. Beim Filtersalz muss die dreifache Menge eingesetzt werden. Bei den Mischungen aus beiden Materialien führt eine Zudosierung von 1,3 kg/t/ppm Reduzierer zu einer nahezu vollständigen Reduktionswirkung.

3.2 Wirksamkeit bei Vermahlung

Zugabemenge Reduzierer		Referenz- zement	Grünsalz	Filtersalz	Grünsalz / Filtersalz 1:1	Grünsalz / Filtersalz 3:1	Grünsalz / Filtersalz 5:1
			A	B	C	D	E
	0,0 M.-%	15,1 ppm					
0,7 kg/t/ppm	0,1 M.-%		3,5 ppm	9,5 ppm	2,8 ppm	0,1 ppm	<0,1 ppm
1,3 kg/t/ppm	0,2 M.-%		1,2 ppm	2,6 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm
2,0 kg/t/ppm	0,3 M.-%		<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm
2,7 kg/t/ppm	0,4 M.-%		0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm	<0,1 ppm

Bei der gemeinsamen Vermahlung müssen sowohl bei dem hier untersuchten Grünsalz als auch bei dem Filtersalz mindestens 2,0 kg Reduzierer pro ppm Chromatgehalt und t Zement zugegeben werden, um eine vollständige Reduktionswirkung zu erzielen. Beim Grünsalz wird bei einer Zugabemenge von 1,3 kg/t/ppm zumindest ein Restchromatgehalt kleiner als 2 ppm erreicht. Bei den Mischungen aus beiden Materialien führen hingegen schon Dosierungen von 1,3 kg/t/ppm Reduzierer bei der Probe C und von nur 0,7 kg/t/ppm Reduzierer bei den Proben D und E zu einer nahezu vollständigen Reduktionswirkung.

Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH

Abteilung Qualitätssicherung und Analytik

ppa. Dr. Silvan Baetzner

i. V. Dr. Gerhard Spanka

US Application No. 10/569,333
Declaration of Dr. Gerhard Auer

I, Gerhard Auer, hereby declare that:

1. I have a Ph. D. in chemistry from the University of Dortmund (Germany). I have conducted research in the area of inorganic chemistry with a focus on titanium dioxide and iron sulfate for approximately 20 years. I am currently R&D Manager at crenox GmbH (former Tronox Pigments GmbH). My résumé is attached.
2. I read the application text of US Application No. 10/596,333 including the presently pending claims, the office action of July 7, 2009 and the prior art cited by the Examiner, namely DE 10014468 to Kehrmann and US 4,784,691 to Rasmussen.
3. The present application relates to a hydraulic binder comprising cement as main constituent, a mixture of a chromate reducer and a carrier material, and a mineral acid regulator added to the chromate reducer. The chromate reducer contains two iron II sulfate components, namely filter salt obtained during titanium dioxide production, and copperas.

Copperas is iron sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Filter salt is a mixture of metal sulfates that essentially consists of iron (II) sulfate monohydrate as well as other metal sulfates and significant amounts of free sulfuric acid.

4. The use of copperas as chromate reducer in cement was known prior to the filing date of the present application. For example, Kehrmann teaches a particular way of using copperas accordingly, namely in combination with limestone.
5. Enclosed herewith is a technical report (TB-QSA 0094/2010/F) which was established by the independent Research Institute of the Association of German Cement Industry (Verein der deutschen Zementindustrie GmbH) on the activity of different chromate reducers. In this report, sample A contains pure copperas (with only traces of CaCO_3 (limestone)) while samples B to E contain different amounts of CaCO_3 as an acid regulator (see table under item 2 of the report). It is evident, that the combinations of copperas, filter salt and CaCO_3 (samples C to E) are superior to copperas (sample A) and filter salt including CaCO_3 (sample B) with respect to chromate reduction upon grinding the samples together with cement (see table 3.2).

It should be noted that the acid regulator CaCO_3 merely has the function of a neutralizing agent to enhance the pH value of the strong acidic filter salt containing mixtures (samples B to E) which results from the production process of filter salt (i.e. the titanium dioxide production). The increase in the

pH allows a safe handling of the samples. This increase is however not necessary in the case of pure copperas (sample A) since copperas does not contain considerable amounts of sulfuric acid to be neutralized.

Moreover, if CaCO_3 were added to copperas in the amounts as specified in item 2 of the enclosed test report, this would result in a product having different properties such as a higher pH value and different oxidation properties as compared to samples B to E. Thus, the differences in the amount of CaCO_3 allows an appropriate comparison between sample A and samples B to E, whereas the same addition amounts of CaCO_3 in all samples would affect the comparability. According to experience, the addition of CaCO_3 to copperas would result in a decrease in chromate reduction owing to the increasing pH value and the partially oxidation of copperas.

In summary, mixtures of copperas, filter salt and an acid regulator such as CaCO_3 represent excellent chromate reducers and are even superior to filter salt or copperas alone or in combination with an acid regulator with respect to chromate reduction in cement upon grinding the chromate reducer together with cement.

6. I declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true.

Date:

2010-10-05

Gerhard Auer

Dr. Gerhard Auer

Encl.

TB-QSA 0094/2010/F and English translation thereof

TRONOX

Dr. Gerhard Auer **Research & Development and Patent Manager**

Dr. Gerhard Auer is the research and development and patent manager for Tronox Pigments GmbH. He was born in 1959 in Konstanz, Germany. He received a Doctor of Science degree in Chemistry from the University of Dortmund.

Auer began his career in the chemical industry in 1989 as lab manager in the pigments and ceramics research and development (R&D) department at Bayer AG. He held positions of increasing responsibility within R&D at Bayer.



In 1998, following Kerr-McGee's acquisition of the Bayer titanium dioxide (TiO₂) plant, Auer took on additional responsibilities, including oversight of the intellectual property department and QC laboratories, and set up/optimization of the QM-System.

Currently, Auer is responsible for managing all R&D activities in cooperation with customers and research institutes and is serving as liaison between customer service and manufacturing departments. He also is working to identify novel applications for by-products in connection with intellectual property (IP) protection. In addition, he is responsible for managing IP and patent issues and serves as chairman of the European Patent Committee.

Auer has nearly 20 years of experience in TiO₂ business. He lectures on TiO₂ applications and is author of the TiO₂ chapters for the third edition of "Industrial Inorganic Pigments" (Wiley-VCH, 2005) and the most recent edition of "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Recently, Auer has been appointed to give lectures in IP management at the University of Applied Sciences in Krefeld.

Auer and his wife Astrid live in Krefeld, Germany. They have two children.

US Application No. 10/564,651
Declaration of Dr. Gerhard Auer

I, Gerhard Auer, hereby declare that all statements made herein of my/our own knowledge are true, all statements made herein on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. 1001, and may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date:

2010-10-07

Gerhard Auer
Dr. Gerhard Auer

Ra/Sc
Master copy

SUBJECT

Determination of the efficiency and resistance
of ferrous sulphate as a chromate reductant

- 1st Interim Report –
- Partial project: mortar –

No. of inspection report

F 7067/1
23rd March, 2009

Processing of the project

Dr. rer. nat. Reinhard Rankers

**Contractor/
Promotor**

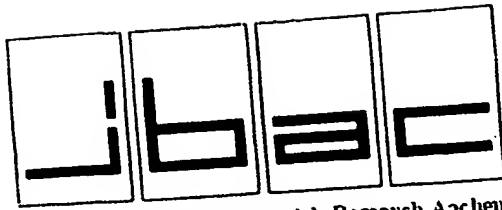
TRONOX Pigments GmbH
Building N 304
Rheinuferstr. 7-9
47829 Krefeld

**Date of order
Reference number**

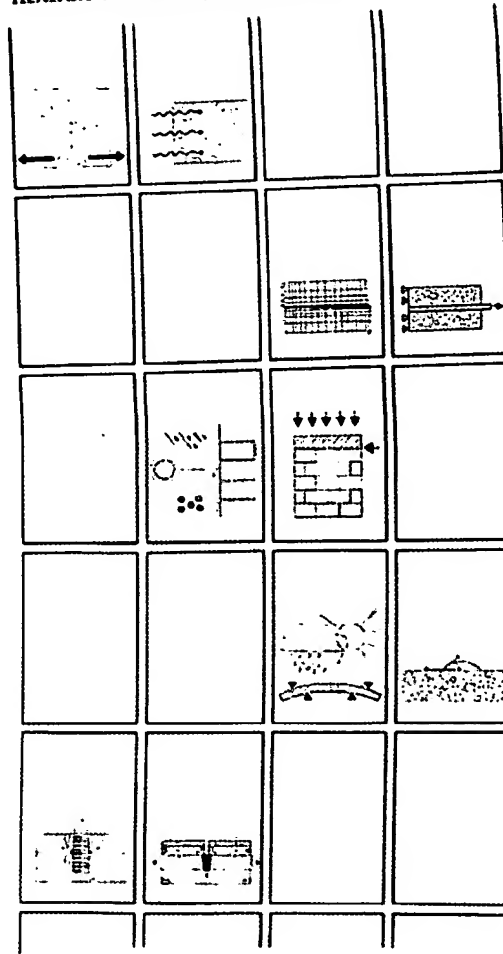
25th March, 2008
-

This report consists of 4 pages, from this 4 pages with text.

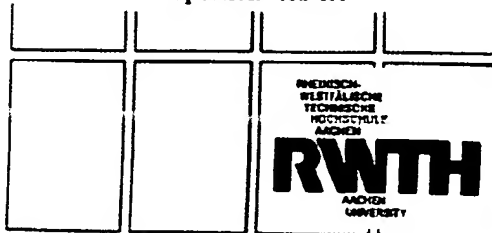
As far as consumer goods are not used, these goods are annihilated after 4 weeks. A longer storage requires an agreement in written form. A publication of this report in part, its use for advertising purposes as well as a takeover of its content in literature databases require a permission by ibac.



Institute of Building Materials Research Aachen



Research • Development
Supervision
Inspection • Advice



Test Report
F 7067/1

Determination of the efficiency and
resistance of ferrous sulphate as a
chromate reductant
- 1st Interim Report -

1 Proceedings

TRONOX Pigments GmbH, Krefeld, has ordered the Institute of Building Materials Research Aachen (ibac) to investigate the efficiency and resistance of ferrous sulphate as a chromate reductant.

This interim report contains the first results of investigations at seven different chromate reductants (CR) delivered by the contractor in December, 2008. The efficiency was tested at the CEM I 52.5 which was made available by the contractor.

2 Samples

The delivered chromate reductants were crushed in a mortar in order to guarantee homogeneity during the process of doping to the cement.

3 Laboratory investigations – Examination of the efficiency

First of all, the amount of ferrous ions in the different chromate reductants was determined.

Due to the amount of chromate in the cements used in the experiments, different stoichiometric amounts of chromate reductants were mixed with the cement.

The mixtures of cement and chromate reductants were homogenized by shaking for a time period of 24 hours. Subsequently, the amount of chromate in these mixtures directly was determined.

The determination of the amount of chromate in all mixtures was performed photometrically according to TRGS 613 /1/. These determinations were performed twice. The results are listed in Table I.

Table 1 Results of the determination of chromate according to TRGS 613;
Determination directly after mixing the cement with the chromate reductant

Sample	Amount of chromate at a stoichiometric CR doping of	
	8-fold	12-fold
	mg/kg	
I	2	3
CR A	8.4	1.1
CR B	6.0	0.8
CR C	3.6	0.4
CR D	5.6	0.6
CR E	4.0	0.1
CR F	0.0	0.0
CR G	7.2	0.8

Furthermore, the amount of chromate in mortars also was determined according to DIN EN 196-10 /2/. These determinations only were performed at mixtures of cement and chromate reductant with a doping of the 12-fold stoichiometric amount of CR. The results are listed in Table 2.

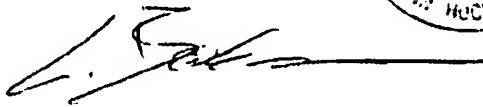
Table 2 Results of the determination of chromate according to DIN EN 196-10;
Determination directly after mixing the cement with the chromate reductant
(12-fold CR dosage)

Sample	Amount of chromate
	mg/kg
I	2
CR A	6.5
CR B	4.0
CR C	1.6
CR D	1.9
CR E	< 0.01
CR f	< 0.01
CR G	3.5

4 Literature

- /1/ TRGS 613:2002-10 Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen. Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS)
- /2/ DIN EN 196-10: 2006-10 Prüfverfahren für Zement, Teil 10: Bestimmungen des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in Zement

Management of the Institute
on instruction



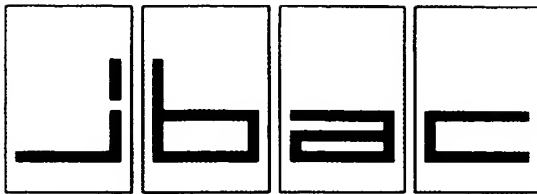
Dipl.-Ing. C. Bohnemann



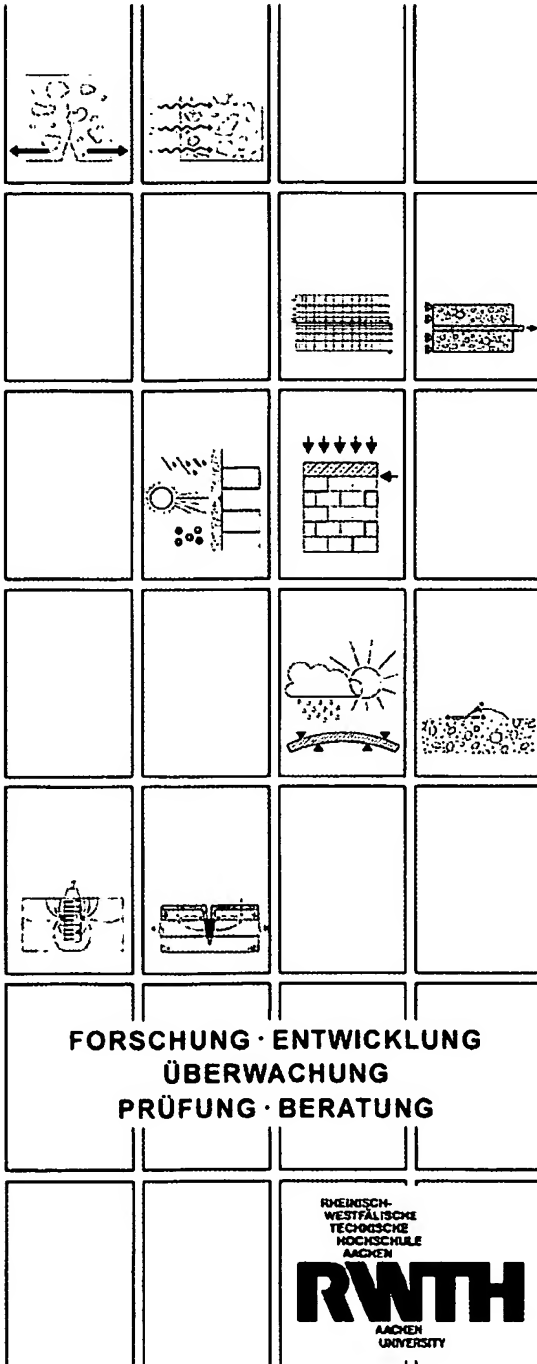
Person in charge
on instruction



Dr. rer. nat. R. Rankers



INSTITUT FÜR BAUFORSCHUNG AACHEN



Prüfbericht F 7067/1

Bestimmung der Wirksamkeit und
Beständigkeit von Eisen (II)-Sulfat als
Chromatreduzierer
– 1. Zwischenbericht –

Ra/Sc

1. Ausfertigung

THEMA

Bestimmung der Wirksamkeit und Beständigkeit von Eisen (II)-Sulfat als Chromatreduzierer

- 1. Zwischenbericht -
- Teilprojekt: Mörtel -

Prüfbericht Nr.

F 7067/1

vom 23.03.2009

Projektbearbeitung

Dr. rer. nat. Reinhard Rankers

**Auftraggeber/
Förderer**

TRONOX Pigments GmbH
Gebäude N 304
Rheinuferstr. 7-9
47829 Krefeld

**Auftragsdatum
Aktenzeichen**

25.03.2008

-

Dieser Bericht umfasst 4 Seiten, davon 4 Textseiten.

Soweit Versuchsmaterial nicht verbraucht ist, wird es nach 4 Wochen vernichtet. Eine längere Aufbewahrung bedarf einer schriftlichen Vereinbarung. Die auszugsweise Veröffentlichung dieses Berichtes, seine Verwendung für Werbezwecke sowie die inhaltliche Übernahme in Literaturdatenbanken bedürfen der Genehmigung des ibac.

Institut für Bauforschung Aachen
Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. Brameshuber
Univ.-Prof. Dr.-Ing. M. Raupach

Postfach, 52056 Aachen
Schinkelstraße 3, 52062 Aachen
Deutschland / Germany

Telefon +49 (0) 2 41 80-9 51 00
Telefax +49 (0) 241 80-9 21 39
www.ibac.rwth-aachen.de

1 VORGANG

Die TRONOX Pigments GmbH, Krefeld, hat das Institut für Bauforschung Aachen (ibac) mit Untersuchungen zur Wirksamkeit und Beständigkeit von Eisen (II)-Sulfat als Chromatreduzierer beauftragt.

Dieser Zwischenbericht enthält die ersten Ergebnisse von Untersuchungen an sieben unterschiedlichen Chromatreduzierern (CR), die vom Auftraggeber im Dezember 2008 ins ibac eingeliefert worden waren. Die Wirksamkeit wurde an dem CEM I 52,5 überprüft, der vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt worden war.

2 PROBEN

Die eingelieferten Chromatreduzierer wurden in einer Reibschale vorsichtig zerkleinert, damit bei ihrer Dotierung zu dem Zement ihre Homogenität gewährleistet war.

3 LABORUNTERSUCHUNGEN – ÜBERPRÜFUNG DER WIRKSAMKEIT

Zunächst wurden die Gehalte an Eisen (II)-ionen in den verschiedenen Chromatreduzierern bestimmt.

Aufgrund des Chromatgehaltes des für die Versuche benutzten Zementes wurden die Chromatreduzierer jeweils in unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen dem Zement zudosiert.

Die Gemische Zement/Chromatreduzierer wurden zur Homogenisierung 24 Stunden über Kopf geschüttelt und der Chromatgehalt der Gemische anschließend direkt ermittelt.

Die Chromatbestimmungen erfolgten photometrisch an allen Mischungen gemäß TRGS 613 /1/ jeweils in Doppelbestimmungen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Chromatbestimmung gemäß TRGS 613;
Bestimmung direkt nach der Herstellung der
Zement/Chromatreduzierer-Gemische

Probe	Chromatgehalt bei einer stöchiometrischen CR-Dosierung von	
	8-fach	12-fach
	mg/kg	
1	2	3
CR A	8,4	1,1
CR B	6,0	0,8
CR C	3,6	0,4
CR D	5,6	0,6
CR E	4,0	0,1
CR F	0,0	0,0
CR G	7,2	0,8

Zusätzlich wurde der Chromatgehalt gemäß DIN EN 196-10 /2/ an Mörteln bestimmt. Diese Messungen erfolgten nur an Zement/Chromatreduzierer-Gemischen mit einer Dosierung der 12-fachen stöchiometrischen Menge an CR. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

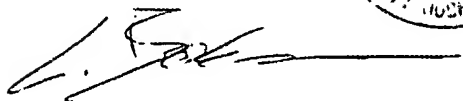
Tabelle 2: Ergebnisse der Chromatbestimmung gemäß DIN EN 196-10;
Bestimmung direkt nach der Herstellung der
Zement/Chromatreduzierer-Gemische (12-fach CR-Dosierung)

Probe	Chromatgehalt
	mg/kg
1	2
CR A	6,5
CR B	4,0
CR C	1,6
CR D	1,9
CR E	< 0,01
CR F	< 0,01
CR G	3,5

4 LITERATUR

- /1/ TRGS 613:2002-10 Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen. Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS)
- /2/ DIN EN 196-10: 2006-10 Prüfverfahren für Zement, Teil 10: Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichem Chrom (VI) in Zement

Die Institutsleitung
i. A.



Dipl.-Ing. C. Bohnemann



Der Sachbearbeiter
i. A.



Dr. rer. nat. R. Rankers

HOFFMANN · EITLE

MÜNCHEN LONDON

Translation of a Technical Report drawn up by TRONOX Pigments GmbH PTS Labor

H · E File: 112 700 / nlj

Test number: V08/24

Test starting date: 9 September 2008

Ordering party: R&D, Dr. Auer

Debited cost center:

Order number:

Test manager: Chorosiewicz

(signature)

Documentation:

CC: Auer, Hipler

LIDOS keywords: **filter salt**
composition
content of other metals
crystallization

Purpose:

Production of conditioned filter salts with titanium contents of 2.5-20% relating to iron for examination in cements (background: patent).

Brief description:

Filter salt is crystallized from defined waste acids by means of concentration at the rotary evaporator.

Subsequently, a partial neutralization is carried out (target: ~pH4.0) of the adhering residual acid by mixing with limestone powder.

The preparations are used for technological examinations of concrete.

Conclusion:

4 filter salts with Ti/Fe ratios of 0.6/4.9/8.6/20.4% (tests A-D) resulted from the crystallization trials.

Thus, they were in part significantly lower than in the corresponding, defined starting solutions (target value: 2.5/6.0/9.8/20.0%).

On the other hand, the Mn/Fe ratios with values between 1.9 and 2.2% remained mostly stable (starting solutions: 1.8/1.9%).

The contents of other elements such as Al, Ba, Ca, Cr, Na and Mg did not show any significant variations either.

The partial neutralization of the filter salts with limestone powder (as well as a filter salt prepared in the same manner from the production = Test E), after storage periods of the mixtures of 3 days, resulted in pH values (10% suspension) between 3.8 and 4.3.

The mass proportions of the filter salts in the preparations were between 71 and 73%.

Assuming that the CaCO_3 in the limestone powder is pure, these proportions are increased, after full neutralization and degassing of the generated carbon dioxide, to approximately 81-83%.

In the subsequent visual control of the preparations, it was noticeable that the shade of color grew darker and darker (more yellow or brown) with the increasing titan content.

Educts:

- 2 waste acids of V08/21, one of which is Ti-depleted by precipitation with H_3PO_4 (= barrel 1)
- titanyl sulfate solution from the production (~120g/l Ti O_2)
- Wuelfrath limestone powder 10/90
- filter salt from the production of 30 September 2008

Analysis Waste Acids:

Barrel	TiO_2	FeSO_4	H_2SO_4 free	Ti/Fe	Al	Ba	Ca	Cr	Na	Mg	Mn	Mn/Fe	P	Density
	[%]	[%]	[%]	[%]	[g/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[g/l]	[g/l]	[mg/l]	[%]	[mg/l]	[g/ml]
1	0.16	10.33	23.85	2.52	4.1	0.14	300	400	1.2	7.9	1000	1.94	3700	1.362
2	0.65	10.84	23.50	2.76	4.3	0.16	300	400	1.2	8.0	1000	1.84	<1	1.361

Preparations:

in order to produce approximately 400g of partially neutralized filter salt sample quantities with different TiO_2 contents, three crystallization trials per preparation are necessary:

Test	Ti/Fe (target value) [%]	Educt	Addition quantity TiOSO ₄ solution (8.83% TiO ₂) [g]
A1-A3	2.5	waste acid with a low Ti content	-
B1-B3	6.0	(Barrel 1 of V08/21)	25.14
C1-C3	9.8	“normal” waste acid	-
D1-D3	20.0	(Barrel 2 of V08/21)	76.84

Processing: An oil bath tempered to 90°C is used, with the concentration being carried out in one step (by a pressure reduction as steady as possible over a duration of approximately 4h) and, subsequently, the crystal slurry being further agitated over night at 60°C (without pressure at the rotavapor).

Subsequent filtration via jacket-heated pressure filter (filter cloth: Markert PPD 3124).

Test Implementation:

Test	Total time [hours]	Total amount used (including TiOSO ₄) [g]	Amount of evaporated water [g]	Weight thickened sludge [g]	Weight filter salt [g]	Weight pre- concentrated acid [g]	Total amount [g]
A1*	5:03	993.4	473.1	515.3	206.0	277.5	988.4
A2	4:10	995.1	482.7	499.2	200.2	269.8	981.9
A3	4:08	994.3	492.6	496.7	192.3	260.3	989.3
A_{total}		2982.8	1448.4	1511.2	598.5	807.6	2959.6
B1	3:46	1023.7	499.7	520.9	248.3	248.4	1020.6
B2	4:04	1017.9	496.1	516.4	201.6	295.2	1012.5
B3**	4:07	1017.6	488.0	526.0	246.3	242.9	1014.0
B_{total}		3059.2	1483.8	1563.3	696.2	786.5	3047.1
C1	4:03	994.9	463.4	528.1	256.3	254.4	991.5
C2	4:05	995.4	453.3	537.6	228.7	288.9	990.9

C3	4:25	995.6	471.0	519.1	235.8	262.8	990.1
C_{total}		2985.9	1387.7	1584.8	720.8	806.1	2972.5
D1	4:06	1066.9	516.9	542.0	217.6	304.2	1058.1
D2	4:03	1073.0	525.9	542.5	214.0	311.2	1068.4
D3	3:47	1075.1	507.8	563.4	214.6	330.2	1071.2
D_{total}		3215.0	1550.6	1647.9	646.2	945.6	3197.7

* Due to leaks, the temperature of the oil bath was increased to 105°C at the end so that the desired amount of water could be evaporated.

** Even after having been filtered twice by means of suction, the pre-concentrated acid B3 was cloudy, and was therefore stored separately.

Analysis: After homogenization of the respective three preparations, these were subsequently analyzed.

Pre-Concentrated Acid:

No.	Density [g/ml]	TiO ₂ [%]	FeSO ₄ [%]	H ₂ SO ₄ free [%]
A*	1.664	0.24	0.01	64.68
B1/2*	1.645	0.24	0.64	62.84
B3 **	1.645	0.24	1.02	69.44
C	1.604	0.15	0.30	63.11
D	1.637	0.24	0.66	61.86

* Residue in the sample

** Since the sample is cloudy, it was analyzed separately

Filter Salt: Homogenization of the preparations 1-3 of each test

No.	TiO ₂ [%]	FeSO ₄ [%]	H ₂ SO ₄ free [%]	Ti/Fe [%]	Al [g/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Na [g/kg]	Mg [g/kg]	Mn [g/kg]	Mn/Fe [%]	P [%]
A	0.15	43.55	21.59	0.56	2.8	0.53	740	540	1.5	18	3.5	2.19	0.24
B	1.11	37.29	24.01	4.85	3.0	0.51	670	600	1.6	16	2.9	2.12	0.28
C	2.18	41.53	20.15	8.55	6.1	0.54	750	790	1.4	17	3.1	2.03	-
D	5.60	44.77	17.17	20.33	3.1	0.73	520	680	1.7	16	3.2	1.94	-

E *	2.85	45.83	19.64	10.15
-----	------	-------	-------	-------

* For comparison, filter salt was taken from the normal production.

Preliminary Test Regarding the Partial Neutralization of the Filter Salts:

3.0g each of the filter salt mixtures were dissolved in 27.0g of demineralized water (= DIN-pH) and Wuelfrath limestone powder 10/90 was added up to a final pH value of ~4.0.

No.	DIN-pH	Limestone powder [g]	Final pH
A	0.75	0.87	4.1
B	0.69	1.03	4.1
C	0.74	1.01	4.0
D	0.80	0.91	4.0
E	1.10	0.71	4.0

Partial Neutralization:

200g filter salt each are provided in the Krups-3-Mix, and 90g of Wuelfrath limestone powder 10/90 were added, and this was kneaded 5 minutes (preparation E: 390g filter salt + 160g limestone powder).

The mixtures are transferred into a poly beaker and stored (lid resting loosely on the beaker, because of CO₂ generation).

After 1d and after 2d, the DIN-pH of the mixtures is measured (if it has not yet stabilized on the second day, store one more day and measure then).

If the DIN-pH is outside the range of 3.5-4.5, it has to be corrected by admixture of further limestone powder and/or addition of filter salt (= Batches A1-D1).

If the preparation lies within the intended pH range, a second batch is prepared in a similar manner so that a partially neutralized amount of >450g of each filter salt is present.

No.	Batch 1				Batch 2				Mixture		
	DIN-pH after 1d	DIN-pH after 2d	Addition filter salt [g]	DIN-pH after 1d	Addition filter salt [g]	Addition limestone powder [g]	DIN-pH after 1d	DIN-pH after 3d	DIN-pH after 3d	Addition filter salt [g]	DIN-pH after 1d
A	4.7	4.4	5	4.3	160	60	4.1	4.4	4.4	40	4.1
B	4.4	4.4	5	4.3	160	60	4.4	3.9	3.9	-	-
C	4.3	4.5	5	4.3	160	60	4.1	3.9	3.9	-	-
D	4.8	4.9	10	4.7	160	52	4.1	3.8	3.8	-	-
E	-	4.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Final Products:

No.	Sample designation	Total amount filter salt [g]	Total amount limestone powder [g]	Mass ratio filter salt / limestone powder	DIN-pH after 1d	DIN-pH after 3d
A	CR A or Sample A, V 08/24	405	150	73 / 27	4.1-4.7	4.1
B	CR B or Sample B, V 08/24	365	150	71 / 29	4.4	3.9
C	CR C or Sample C, V 08/24	365	150	71 / 29	4.1-4.3	3.9
D	CR D or Sample D, V 08/24	375	142	73 / 27	4.1-4.8	3.8
E	CR E or Sample E, V 08/24	390	160	71 / 29	-	4.3

Approximately 405g each of the final products were forwarded for external examinations.

VERIFICATION

I, Dr. Gerhard Auer, hereby declare that all statements made in the Tronox Technical Report V 08/24, dated September 9, 2008, and entitled "Production of conditioned filter salts with titanium contents of 2.5%-20% relating to iron for examination in cements" of my own knowledge are true, all statements made herein on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. 1001, and may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Signed: Gerhard Auer

Dr. Gerhard Auer

Date: 2010-10-11

Versuchsnummer:	V 08 / 24	Datum Versuchsbeginn:	09.09.2008
Auftraggeber:	R&D, Dr. Auer	Belastete Kostenstelle:	
Auftragsnummer:			
Versuchsansteller:	Chorosiewicz		
(Unterschrift)			

Dokumentation:

Schlagworte Lidos:

**Filtersalz
Zusammensetzung
Fremdmetallgehalt
Kristallisation****Verteiler: Auer
Hipler****Zweck:**

Herstellung von konditionierten Filtersalzen mit Titangehalten von 2,5–20% bez. auf Eisen für die Prüfung in Zementen (Hintergrund: Patent).

Kurzbeschreibung:

Aus eingestellten Dünnsäuren wird mittels Aufkonzentrierung am Rotationsverdampfer Filtersalz auskristallisiert.

Anschließend erfolgt eine Teilneutralisation (Ziel: ~pH 4,0) der anhaftenden Restsäure durch Mischen mit Kalksteinmehl.

Die Präparate werden für betontechnologische Prüfungen verwendet.

Fazit:

Aus den Kristallisationsversuchen resultierten 4 Filtersalze mit Ti/Fe-Verhältnissen von 0,6 / 4,9 / 8,6 / 20,4% (Versuche A – D).

Damit lagen sie z. T. deutlich niedriger als in den entsprechenden eingestellten Ausgangslösungen (Soll: 2,5 / 6,0 / 9,8 / 20,0%).

Die Mn/Fe-Verhältnisse blieben dagegen mit Werten zwischen 1,9 und 2,2% weitgehend stabil (Ausgangslösungen: 1,8 / 1,9%).

Auch die Gehalte der Begleitelemente wie Al, Ba, Ca, Cr, Na und Mg zeigten keine signifikanten Schwankungen.

Die Teilneutralisation der Filtersalze mit Kalksteinmehl (sowie ein gleich präpariertes Filtersalz aus der Produktion = Versuch E) führte nach Lagerzeiten der Mischungen von 3 Tagen zu pH-Werten (10%ige Suspension) zwischen 3,8 und 4,3.

Die Massenanteile der Filtersalze in den Ansätzen lagen dabei zwischen 71 und 73%.

Ein reines CaCO₃ im KS-Mehl vorausgesetzt, erhöhen sich diese Anteile nach vollständiger Neutralisation und Ausgasung des entstehenden Kohlendioxids auf ca. 81–83%.

Bei der anschließenden visuellen Kontrolle der Präparate war auffällig, dass der Farbton mit steigendem Titangehalt immer dunkler (gelblicher bzw. bräunlicher) wurde.

- Edukte:**
- 2 Dünnsäuren aus V08/21, davon 1 Ti-abgereichert durch Fällung mit H_3PO_4 (= Faß 1)
 - Titanylsulfat-Lösung ex Produktion (~120g/l TiO_2)
 - Wülfrather Kalksteinmehl 10/90
 - Filtersalz ex Produktion v. 30.09.2008

Analytik Dünnsäuren:

Faß	TiO_2 [%]	FeSO_4 [%]	H_2SO_4 frei [%]	Ti/Fe [%]	Al [g/l]	Ba [mg/l]	Ca [mg/l]	Cr [mg/l]	Na [g/l]	Mg [g/l]	Mn [mg/l]	Mn/Fe [%]	P [mg/l]	Dichte [g/ml]
1	0,16	10,33	23,85	2,52	4,1	0,14	300	400	1,2	7,9	1000	1,94	3700	1,362
2	0,65	10,84	23,50	9,76	4,3	0,16	300	400	1,2	8,0	1000	1,84	<1	1,361

- Ansätze:** zur Herstellung von ca. 400 g teilneutralisierten Filtersalz-Mustermengen mit unterschiedlichen TiO_2 -Gehalten sind pro Einstellung jeweils 3 Kristallisationsversuche notwendig:

Versuch	Ti / Fe (Soll) [%]	Edukt	Zugabemenge TiOSO_4 - Lösung (8,83% TiO_2) [g]
A1-A3	2,5	Ti-arme Dünnsäure (Faß 1 aus V08/21)	-
B1-B3	6,0		25,14
C1-C3	9,8	„normale“ Dünnsäure (Faß 2 aus V08/21)	-
D1-D3	20,0		76,84

Präparation: Es wird mit einem auf 90°C temperierten Ölbad gearbeitet, wobei die Aufkonzentrierung in einem Schritt erfolgt (durch möglichst gleichmäßige Druckreduzierung über eine Dauer von ca. 4h) und der Kristallbrei nachfolgend über Nacht bei 60°C weiterbewegt wird (drucklos am Rotavapor).
Anschließend Filtration über mantelbeheizte Drucknutsche (Filtertuch: Markert PPD 3124).

Versuchsdurchführung:

Versuch	Gesamt- zeit [Std]	Gesamt- menge eingesetzt (inkl. TiOSO_4) [g]	Menge abgedampft Wasser [g]	Auswaage Dickschlamm [g]	Auswaage Filtersalz [g]	Auswaage Vokosäure [g]	Gesamt- menge [g]
A1*	5:03	993,4	473,1	515,3	206,0	277,5	988,4
A2	4:10	995,1	482,7	499,2	200,2	269,8	981,9
A3	4:08	994,3	492,6	496,7	192,3	260,3	989,3
A_{ges}		2982,8	1448,4	1511,2	598,5	807,6	2959,6
B1	3:46	1023,7	499,7	520,9	248,3	248,4	1020,6
B2	4:04	1017,9	496,1	516,4	201,6	295,2	1012,5
B3**	4:07	1017,6	488,0	526,0	246,3	242,9	1014,0
B_{ges}		3059,2	1483,8	1563,3	696,2	786,5	3047,1
C1	4:03	994,9	463,4	528,1	256,3	254,4	991,5
C2	4:05	995,4	453,3	537,6	228,7	288,9	990,9
C3	4:25	995,6	471,0	519,1	235,8	262,8	990,1
C_{ges}		2985,9	1387,7	1584,8	720,8	806,1	2972,5
D1	4:06	1066,9	516,9	542,0	217,6	304,2	1058,1
D2	4:03	1073,0	525,9	542,5	214,0	311,2	1068,4
D3	3:47	1075,1	507,8	563,4	214,6	330,2	1071,2
D_{ges}		3215,0	1550,6	1647,9	646,2	945,6	3197,7

* aufgrund von Undichtigkeiten wurde am Ende die Temperatur des Ölbad auf 105°C hochgestellt, damit die gewünschte Menge Wasser abgedampft werden konnte

** Vokosäure B3 war auch nach zweimaligem Abnutschen trübe und wurde daher separat abgefüllt.

Analytik: nach Homogenisierung der jeweils 3 Ansätze werden diese nachfolgend analysiert

Vokosäure:

Nr.	Dichte [g/ml]	TiO ₂ [%]	FeSO ₄ [%]	H ₂ SO ₄ frei [%]
A*	1,664	0,24	0,01	64,68
B1/2*	1,645	0,24	0,64	62,84
B3 **	1,645	0,24	1,02	69,44
C	1,604	0,15	0,30	63,11
D	1,637	0,24	0,66	61,86

*Rückstand in der Probe

** Da die Probe trübe ist wurde sie separat analysiert

Filtersalz: Zusammenführung (Homogenisierung) der Ansätze 1-3 von jedem Versuch

Nr.	TiO ₂ [%]	FeSO ₄ [%]	H ₂ SO ₄ frei [%]	Ti/Fe [%]	Al [g/kg]	Ba [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Na [g/kg]	Mg [g/kg]	Mn [g/kg]	Mn/Fe [%]	P [%]
A	0,15	43,55	21,59	0,56	2,8	0,53	740	540	1,5	18	3,5	2,19	0,24
B	1,11	37,29	24,01	4,85	3,0	0,51	670	600	1,6	16	2,9	2,12	0,28
C	2,18	41,53	20,15	8,55	6,1	0,54	750	790	1,4	17	3,1	2,03	-
D	5,60	44,77	17,17	20,38	3,1	0,73	520	680	1,7	16	3,2	1,94	-
E *	2,85	45,83	19,64	10,15									

* zum Vergleich wurde Filtersalz aus der Normalproduktion entnommen

Vorversuch zur Teilneutralisation der Filtersalze:

Jeweils 3,0g der Filtersalzmischungen in 27,0g VE-Wasser gelöst (= DIN-pH) und mit Wülfrather Kalksteinmehl 10/90 versetzt bis zu einem End-pH-Wert von ~4,0.

Nr.	DIN-pH	KS-Mehl [g]	End-pH
A	0,75	0,87	4,1
B	0,69	1,03	4,1
C	0,74	1,01	4,0
D	0,80	0,91	4,0
E	1,10	0,71	4,0

Teilneutralisation:

Jeweils 200g Filtersalz werden im Krups-3-Mix vorgelegt, mit 90g Wülfrather Kalksteinmehl 10/90 versetzt und 5min. lang geknetet. (Ansatz E: 390g Filtersalz + 160g Kalksteinmehl)

Die Mischungen werden in einen Polybecher überführt und gelagert (Deckel lose aufliegend wegen CO₂-Entwicklung).

Nach 1d und nach 2d wird der DIN-pH der Mischungen gemessen (wenn am 2.Tag noch nicht stabilisiert, einen weiteren Tag lagern und messen).

Sollte der DIN-pH-Wert außerhalb des Bereichs von 3,5-4,5 liegen, muss er durch Zumischen von weiterem Kalksteinmehl bzw. Zugabe von Filtersalz korrigiert werden (= Chargen A1-D1).

Wenn der Ansatz im anvisierten pH-Bereich liegt, wird jeweils eine 2.Charge in vergleichbarer Weise präpariert, so dass von jedem Filtersalz eine teilneutralisierte Menge von >450g vorliegt.

Nr.	Charge 1				Charge 2				Mischung		
	DIN-pH nach 1d	DIN-pH nach 2d	Zugabe Filtersalz [g]	DIN-pH nach 1d	Zugabe Filtersalz [g]	Zugabe KS-Mehl [g]	DIN-pH nach 1d	DIN-pH nach 3d	DIN-pH nach 3d	Zugabe Filtersalz [g]	DIN-pH nach 1d
A	4,7	4,4	5	4,3	160	60	4,1	4,4	4,4	40	4,1
B	4,4	4,4	5	4,3	160	60	4,4	3,9	3,9	-	-
C	4,3	4,5	5	4,3	160	60	4,1	3,9	3,9	-	-
D	4,8	4,9	10	4,7	160	52	4,1	3,8	3,8	-	-
E	-	4,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Endprodukte:

Nr.	Probenbezeichnung	Gesamtmenge Filtersalz [g]	Gesamtmenge Kalksteinmehl [g]	Massen-verhältnis Filtersalz / KS-Mehl	DIN-pH nach 1d	DIN-pH nach 3d
A	CR A bzw. Probe A, V 08/24	405	150	73 / 27	4,1-4,7	4,1
B	CR B bzw. Probe B, V 08/24	365	150	71 / 29	4,4	3,9
C	CR C bzw. Probe C, V 08/24	365	150	71 / 29	4,1-4,3	3,9
D	CR D bzw. Probe D, V 08/24	375	142	73 / 27	4,1-4,8	3,8
E	CR E bzw. Probe E, V 08/24	390	160	71 / 29	-	4,3

Jeweils ca. 405g der Endprodukte wurden für externe Untersuchungen weitergeleitet.